### (12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

#### (19) 世界知的所有権機関 国際事務局





(43) 国際公開日 2004 年9 月2 日 (02.09.2004)

**PCT** 

(10) 国際公開番号 WO 2004/074334 A1

(51) 国際特許分類7:

C08F 220/10, B32B 27/28

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2004/001691

(22) 国際出願日:

2004年2月17日(17.02.2004)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2003-039776 2003 年2 月18 日 (18.02.2003) JP 特願2003-154195 2003 年5 月30 日 (30.05.2003) JP 特願2003-289270 2003 年8 月7 日 (07.08.2003) JP

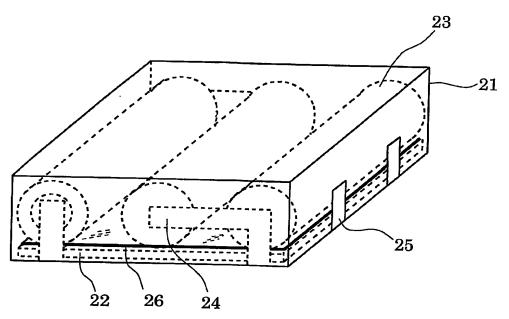
(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): ソニーケミカル株式会社(SONY CHEMICALS CORP.) [JP/JP]; 〒1410032 東京都品川区大崎一丁目 1 1番 2 号 ゲートシティ大崎イーストタワー 8 階 Tokyo (JP). (72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 森山 浩伸 (MORIYAMA, Hironobu) [JP/JP]; 〒3228501 栃木県 鹿沼市さつき町 1 8 ソニーケミカル株式会社内 Tochigi (JP). 藤田 泰浩 (FUJITA, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒3228501 栃木県鹿沼市さつき町 1 8 ソニーケミカル株式会社内 Tochigi (JP). 野村 麻美子 (NOMURA, Mamiko) [JP/JP]; 〒3228501 栃木県鹿沼市さつき町 1 8 ソニーケミカル株式会社内 Tochigi (JP). 初田 弘毅 (HATSUDA, Kouki) [JP/JP]; 〒3228501 栃木県鹿沼市さつき町 1 8 ソニーケミカル株式会社内 Tochigi (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 田治米国際特許事務所 (TAJIME & TAJIME); 〒2140034 神奈川県川崎市 多摩区三田1-26-28 ニューウェル生田ビル 201号室 Kanagawa (JP).

[続葉有]

- (54) Title: LIQUID ABSORBING SHEET AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY PACK
- (54) 発明の名称: 吸液性シート及び非水電解液電池パック



(57) Abstract: A liquid absorbing sheet comprising a liquid absorbing resin layer having excellent liquid absorption properties to a nonaqueous electrolytic solution of a constituent nonaqueous electrolyte secondary battery of a nonaqueous electrolyte battery pack (particularly, a lithium-ion nonaqueous electrolyte secondary battery pack) is disclosed. The liquid absorbing resin layer is formed by applying, to a supporting base, a monomer composition containing a monofunctional monomer component (A) containing a monofunctional monomer (a) which can form a homopolymer that is soluble to the nonaqueous solvent of the nonaqueous electrolyte secondary battery and a multifunctional monomer component (B), and irradiating the thus-obtained coating film with ultraviolet light, thereby causing polymerization.

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL,

SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### 添付公開書類:

一 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語 のガイダンスノート」を参照。

(57)要約: 非水電解液電池パック(特に、リチウムイオン非水電解液二次電池パック)を構成する非水電解液二次電池の非水電解液に対して優れた吸液性を示す吸液性樹脂層を有する吸液性シートは、吸液性樹脂層が、非水電解液二次電池の非水溶媒に溶解するホモポリマーを形成可能な単官能モノマー(a)を含有する単官能モノマー成分(A)と、多官能モノマー成分(B)とを含有するモノマー組成物を該支持基材上に塗布し、得られた塗布膜を紫外線照射により重合させたものである。

#### 明細書

### 吸液性シート及び非水電解液電池パック

### 5 技術分野

本発明は、非水電解液電池パック内の非水電解液電池セルから電解液 の漏液が生じた場合に、その電解液を吸収するための吸液性シート、そ れを用いた非水電解液電池パックに関する。

#### 10 背景技術

15

20

25

電池ケース内に、複数の一次電池セル又は二次電池セルと、配線回路 基板とが格納されている電池パックが広く使用されている。このような 電池パックにおいては、電池セルから電解液の漏液が生じると、配線回 路基板の配線に腐食が生じて導通不良が発生したり、逆にショートが発 生するおそれがある。そこで、電解液の漏液が生じた場合でも、前述し たような腐食やショートの問題を発生させないようにするために、電池 パック内の電池セルと接触する位置もしくは近接した位置に、電解液を 吸液する能力を有する吸液剤を備えた吸液部材を配置させることが提案 されている(特開2001-351588号公報)。ここで、吸液剤と しては、吸着型、ゲル化型、自己膨潤型の各種高分子材料が使用されて いる。具体的には、ポリアクリル酸塩系吸水性樹脂、デンプンーグラフ ト共重合体系吸水性樹脂、ポリビニルアルコール系吸水性樹脂、ポリア クリルアミド系吸水性樹脂、イソプチレンーマレイン酸共重合体吸水性 樹脂、長鎖アルキルアクリレート架橋重合体、ポリノルボルネン等が例 示されている。

しかしながら、これらの吸液剤は、近年富みにその利用が広まってい

る非水電解液電池パック、特に、リチウムイオン非水電解液二次電池パックを構成する非水電解液二次電池に広く用いられているカーボネート系溶媒、例えば、プロピレンカーボネートやジメチルカーボネートを十分に吸液することができないという問題があった。

5 本発明は、以上の従来の技術の課題を解決しようとするものであり、 非水電解液電池パック(特に、リチウムイオン非水電解液二次電池パッ ク)を構成する非水電解液二次電池の非水電解液に対して優れた吸液性 を示す吸液性シートを提供すること、そのような吸液性シートから形成 された電解液吸収部材を備えた電池パックを提供することを目的とす 10 る。

### 発明の開示

本発明者らは、非水電解液二次電池の非水溶媒に溶解するホモポリマーを形成可能な単官能モノマー(a)を含有する単官能モノマー成分

(A)と、多官能モノマー成分(B)とを含有する紫外線重合型のモノマー組成物に、紫外線を照射することによりシート状に重合させて得た樹脂層が、電解液を多量に吸収し且つ保持できることを見出し、本発明を完成させた。

即ち、本発明は、吸液性樹脂層からなる吸液性シートであって、該吸20 液性樹脂層が、非水電解液二次電池の非水溶媒に溶解するホモポリマーを形成可能な単官能モノマー(a)を含有する単官能モノマー成分(A)と、多官能モノマー成分(B)とを含有するモノマー組成物に紫外線を照射することにより重合させたものであることを特徴とする吸液性シートを提供する。

25 また、本発明は、電池ケース内に、非水電解液電池セルと、配線回路 基板と、非水電解液電池セルから電解液の漏液が生じた場合にその電解 液を吸収するための電解液吸収部材とが設置されている非水電解液電池パックにおいて、該電解液吸収部材が、前述の吸液性シートから形成されたものであることを特徴とする非水電解液電池パックを提供する。

### 5 図面の簡単な説明

第1A図、第1B図及び第1C図は、それぞれ本発明の吸液性シートの断面図である。

第2図は、本発明の非水電解液電池パックの透視図である。

第3図は、本発明の非水電解液電池パックの透視図である。

10 第4図は、模擬電池パックでの電解液吸収試験の説明図である。

### <u>発明を実施するための最良の</u>形態

まず、本発明の吸液性シートについて説明する。

本発明の吸液性シートには、第1A図に示すように、吸液性樹脂層1 が単独でシート状に形成された態様だけでなく、第1B図に示すよう に、支持体2の片面に、吸液性樹脂層1が形成された態様、第1C図に 示すように、吸液性樹脂層1側の面に粘着層3が形成された態様等が含 まれる。第1C図の態様の場合には、電池ケース内に吸液性シートを簡 便に設置することができる。粘着層3としては、特に限定されず公知の 20 粘着剤を使用することができる。また、支持体を使用せずに、吸液性樹 脂層の片面に粘着層を設けた態様(第1C図の支持体2がない態様)も 本発明の吸液性シートに含まれる。

粘着層3としては、特に限定されず公知の粘着剤を使用することができるが、後述するように、吸液性樹脂層には組成に応じて粘着性を示す ものと粘着性を示さないものがあることに鑑み、粘着性を示す吸液性樹脂層を粘着層3として利用した場合には、吸液性シートの吸液量を、粘

着層として非吸液性のものを使用した場合よりも増大させることができる。

本発明の吸液性シートで使用し得る支持体2としては、電解液が透過浸透しない樹脂フィルム、例えば、ポリプロピレン等のプラスチックフィルムでもよいが、非水溶媒を吸収保持できる、ポリプロピレン等のプラスチック繊維などからなる不織布や紙等を使用することができる。このような不織布などから支持体を構成すると、非水溶媒の吸収速度を上げることができるので好ましい。

本発明の吸液性シートを構成する吸液性樹脂層1としては、非水電解 10 液二次電池の非水溶媒に溶解するホモポリマーを形成可能な単官能モノ マー(a)を含有する、フィルム形成性成分である単官能モノマー成分 (A)と、架橋成分である多官能モノマー成分(B)とを含有するモノ マー組成物に紫外線を照射することによりシート状に重合させた重合膜 を使用する。

本発明においては、単官能モノマー成分(A)として、非水電解液二次電池の非水溶媒に溶解するホモポリマーを形成可能な単官能モノマー(a)を使用する必要がある。これは、そのような非水溶媒に溶解しないようなホモポリマーを形成する単官能モノマーだけを単官能モノマー成分(A)として使用した場合に、得られる樹脂層の吸液性が不十分となるからである。ここで、非水溶媒にホモポリマーが溶解するとは、非水溶媒(特に、後述するジメチルカーボネート、プロピレンカーボネート及びエチレンカーボネートの少なくとも一種を含有する混合溶媒、好ましくは等容量混合溶媒)30重量部に対しホモポリマー1重量部を室温(約23℃)で24時間浸漬した際に、少なくとも10%の質量が減25少することを意味する。質量の減少は、浸漬後に非水溶媒から引き上げたホモポリマーの乾燥後の質量を、浸漬前の質量と比べることで判定で

20

25

きる。完全に溶解した場合には、質量が100%減少したことになる。このような単官能モノマー(a)は、その溶解度パラメータ値(SP値( $J/cm^3$ ) $^{1/2}$ )から、適用されるべき非水電解液二次電池の非水溶媒の溶解度パラメータ値を減じた値が、好ましくは $-1.0\sim8.0$ 、より好ましくは $2.0\sim6.5$ となるものを選択する。この範囲を外れると、そのホモポリマーが非水溶媒に実質的に溶解しなくなり、得られる樹脂層の吸液性が不十分となる傾向がある。

なお、溶解度パラメータは、以下のFedorsの式から算出できる (R.F.Fedors, Polym. Eng. Sci., 14(2), p147, p472(1947)参照)。 10 単官能モノマーの溶解度パラメータについては、重合後の繰り返しユニットについて算出したものである。なお、Fedorsの式中において、「 $\sigma$ 」は溶解度パラメータであり、「V」はモル体積( $cm^3/m$  o1)であり、「E c o h」は結合エネルギー(I/m o o1)である。

 $\sigma = (\Sigma E c o h / V)^{1/2}$ 

ここで、単官能モノマー(a)として、溶解度パラメータ値がSP①のモノマー(a①)を n モルと、溶解度パラメータ値がSP②のモノマー(a②)を m モルとを使用した混合単官能モノマー(a)を使用した場合、その溶解度パラメータであるSP(monomer)mix値は、以下式から算出される。3種以上の単官能モノマーを併用した場合の溶解度パラメータも同様に算出できる。

SP(monomer)mix値 = (SP①×n+SP②×m)/(n+m)

このような単官能モノマー(a)の具体例としては、イミドアクリレ

WO 2004/074334 PCT/JP2004/001691

6

ート(SP値=27.6)、N-ビニル-2-ピロリドン(<math>SP値=26.2)、アクリロイルモルフォリン(SP値=25)、ベンジルアクリレート(SP値=22.9)、フェノキシエチルアクリレート(SP値=22.6)、N, N-ジエチルアクリルアミド(<math>SP値=20.

6)、メトキシポリエチレングリコールアクリレート(エチレンオキサ 5 イド付加モル数 (n) = 9、SP値=19.6)、メトキシポリエチレ ングリコールアクリレート (エチレンオキサイド付加モル数 (n) = 3、SP値=20.1)、テトラヒドロフルフリルアクリレート(SP値=23)、フェノキシポリエチレングリコールアクリレート (エチレ ンオキサイド付加モル数 (n) = 6、SP値=20.7) 等が挙げられ 10 る。中でも、電解液の吸収性の点で、ベンジルアクリレート、Nービニ ルー2-ピロリドン、テトラヒドロフルフリルアクリレート、アクロイ ルモルフォリンが好ましい。これらは2以上を併用してもよい。なお、 電解液に吸収性とフィルム硬さのバランスの点から、ベンジルアクリレ ートとアクリロイルモルフォリンとを併用することが好ましい。この併 15 用の場合、ベンジルアクリレートとアクリロイルモルフォリンとの配合 比(重量)は、後者が多いと電解液吸収性は良好であるが、フィルムが

一方、非水溶媒の溶解度パラメータ値は、好ましくは17~28、より好ましくは18~23である。この範囲を外れるとリチウム電池に使用した場合に、電池のサイクル特性が低下する傾向がある。

20

硬く割れやすくなるので、好ましくは30/70~70/30である。

このような非水溶媒としては、ジメチルカーボネート(SP値=17.4)、プロピレンカーボネート(SP値=20.8)、エチレンカーボネート(SP値=22.5)等のカーボネート類を挙げることができる。これらは、単独でも2種以上を併用してもよい。特に好ましい非水溶媒として、ジメチルカーボネート、プロピレンカーボネート及びエ

10

15

20

25

チレンカーボネートの等容量混合溶媒 (SP(solvent)mix値 = 20.2) を挙げることができる。混合非水溶媒の溶解度パラメータについても、各非水溶媒の溶解度パラメータと使用量(モル数)とに基づき、単官能モノマーを併用した場合の溶解度パラメータの算出方法に準じて算出できる。

また、単官能モノマー (a) のホモポリマーとは、好ましくは、単官能モノマー (a) 100 重量部に紫外線重合開始剤 (例えば、2-ヒドロキシー2-メチルー1-フェニルプロパンー1-オン、ビスアシルフオスフォンオキサイド、ベンゾフェノンまたは2-メチルチオキサントン)  $0.1\sim5$  重量部を混合し、波長 $250\sim350$  n m の紫外線を $100\sim200$  m J / c m 20 のエネルギー密度で照射することにより重合させたものである。

本発明において、単官能モノマー成分(A)は、以上説明した単官能モノマー(a)を含有するが、少な過ぎると非水溶媒の吸液量が減少する傾向があるので、好ましくは少なくとも20モル%含有する。

単官能モノマー成分(A)には、単官能モノマー(a)に加えて、本発明の効果を損なわない範囲で、他の単官能モノマー、例えば、ヒドロキシエチルアクリレート(SP値=29.6)、アクリル酸(SP値=28.7)、2-エチルヘキシルアクリレート(SP値=18.9)、ラウリルアクリレート(SP値=18.7)等を配合してもよい。

本発明において、多官能モノマー成分(B)は、吸液性樹脂層1に架橋構造を導入するための成分であり、好ましくは2以上のアクリレート残基を有するモノマーを使用する。例えば、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート(エチレンオキサイド付加モル数(n)=14)、ビスフェノールAジアクリレート、フェニルグリシジルエーテルアクリレート、フェ

ニルグリシジルエーテルアクリレート、ヘキサメチレンジイソシアネートウレタンプレポリマー等を使用できる。

多官能モノマー成分 (B) のモノマー組成物中の配合量としては、少なすぎると吸液性樹脂層 1 の保形性が十分でなく、多すぎると非水溶媒を十分に吸収できなくなるおそれがあるので、架橋密度が、好ましくは  $0.001\sim0.17$ 、より好ましくは  $0.001\sim0.18$  なる量で配合する。

ここで、架橋密度は、一分子中の多官能モノマー中の官能基数をaとし、モノマー組成物中の多官能モノマーのモル数をbとし、モノマー組 10 成物中の単官能モノマーのモル数 c としたときに、以下の式で適宜され る数値である。

### 架橋密度 = $a \times b / (b + c)$

- 15 本発明の吸液性シートは、前述したように、単官能モノマー成分 (A) と多官能モノマー成分 (B) とを含有するモノマー組成物をポリエチレンテレフタレートフィルムなどの剥離フィルム上に塗布し、得られた塗布膜を紫外線照射によりシート状に重合させ、そして剥離シートから引き剥がせば、第1A図に示した態様のものが得られ、不織布上に 10 前記モノマー組成物を塗布し、重合させるか、もしくは不織布と、第1A図に示した態様のものをラミネートすれば、図1 (b) の態様のものが得られ、また、第1B図の態様のものの吸液性樹脂層上に更に粘着剤を塗布形成もしくはラミネートすれば、第1C図の態様のものが得られる。
- 25 剥離シートとして表面に凹凸のエンボス加工が施されたものを使用した場合には、吸液性樹脂層表面が凹凸形状となって、その表面積が増大

10

15

20

する。その結果、吸液性シートの吸液速度を早めることができる。

単官能モノマー成分(A)と多官能モノマー成分(B)とを含有するモノマー組成物を、ポリエチレンテレフタレートフィルムなどの剥離フィルム上に塗布せずに、第2図の電池ケース21の内面に直接塗布し、紫外線を照射してその位置でシート化してもよい。

モノマー組成物を剥離シートや不織布等上に塗布する手法としては、 従来公知の塗布法、例えば、ロールコータ法等を採用することができ る。また、紫外線重合条件の例としては、通常、 $15\sim25$   $\mathbb C$  で、25  $0\sim350$  n mの波長の紫外線を $100\sim200$  n  $\mathbb J/\mathrm c$  m² のエネル ギー密度で照射する条件が挙げられる。

なお、吸液性樹脂層自体が粘着性を有する場合(成分(A)の単官能モノマーとして、テトラヒドロフルフリルアクリレート(SP値=23)、ベンジルアクリレート(SP値=22.9)、フェノキシエチルアクリレート(SP値=22.6)、フェノキシポリエチレングリコールアクリレート(エチレンオキサイド付加モル数(n)=6、SP値=20.7)、又はメトキシポリエチレングリコールアクリレート(エチレンオキサイド付加モル数(n)=3、SP値=20.1)を使用した場合には、吸液性樹脂層自体が粘着性を示すので、接着層を設けることなく、第1A図又は第1B図の態様で、電池パックへ直接貼着することができ、また、熱ラミネート法を利用せずに、室温でハンドローラにて支持体に吸液性樹脂層を貼着することができる(第1B図参照)。また、吸液性シートの平面形状としては、筒型電池の液漏れの多くが正極からの液漏れである点に鑑みて、正極端子の周囲に貼付できるようにするために、ドーナツ形状とすることが好ましい。

25 本発明において、本発明の吸液性シートの吸液性樹脂層1には、更に 難燃化剤(液状のリン酸エステル系難燃剤、水酸化アルミニウム、メラ WO 2004/074334 PCT/JP2004/001691

ミンシアヌレート等)を添加することが好ましい。これにより吸液性シ ートに難燃性を付与することができる。特に、難燃化剤として液状リン 酸エステル系難燃剤を使用した場合には、吸液性樹脂層1に難燃性、具 体的には、UL-94規格のV-0、V-1又はV-2グレードの難燃 性を付与することができる。しかも、リン酸エステル系難燃剤が、大気 圧下、通常-13℃以上250℃以下で、好ましくは室温範囲内で液状 であるので、吸液性樹脂層1に優れた粘着性を付与することができる。 吸液性樹脂層1が粘着性を示せば、吸液性樹脂層1を直接、非水電解液 二次電池パックに貼り付けることが可能となるので、粘着層をわざわざ 設ける必要がなくなり、吸液性樹脂層1の厚みを粘着層の厚み分薄くし なくてもよく、その吸液性シートの吸液量を低下させないようにでき る。更に、難燃化剤として液状リン酸エステル系難燃剤を使用した場 合、予想外にも、吸液性シートの湿熱エージング処理(例えば、温度4 0℃、湿度90%RHの環境下に、96時間保持する処理)の後でも、 処理後の吸液性樹脂層1の絶縁抵抗値を好ましくは1×10<sup>12</sup>Ωを下ら ないようにすることができる。

5

10

15

本発明において使用し得る液状リン酸エステル系難燃剤としては、ビスフェノールAビス(ジフェニル)フォスフェート、ヒドロキノールビス(ジフェニル)フォスフェート、フェニルジキシレニルフォスフェー20 ト、トリクレジルフォスフェート、クレジルジフェニルフォスフェート、トリキシレニルフォスフェート、キシレニルジフェニルフォスフェート、レゾルシノールビス(ジフェニル)フォスフェート、2ーエチルヘキシルジフェニルフォスフェート等を挙げることができる。なかでも、粘着性を付与する点でビスフェノールAビス(ジフェニル)フォスフェート又はフェニルジキシレニルフォスフェートを好ましく使用することができる。

15

液状リン酸エステル系難燃剤の使用量は、少なすぎると十分な難燃性 が得られず、また、多すぎても十分な難燃性が得られないので、単官能 モノマー成分 (A) と多官能モノマー成分 (B) との合計 100 重量部 に対し、好ましくは70~200重量部、より好ましくは100~15 0 重量部である。

本発明の吸液性シートは、電池ケース内に、非水電解液電池セルと、 配線回路基板と、非水電解液電池セルから電解液の漏液が生じた場合に その電解液を吸収するための電解液吸収部材とが設置されている非水電 解液電池パックにおける当該電解液吸収部材として好ましく使用するこ とができる。例えば、第2図に示すように、電池ケース21内に設置さ 10 れた配線回路基板22上に非水電解液電池セル23を配置した電池パッ クにおいて、非水電解液電池セル23から電解液の漏液が生じた場合に その電解液を吸収するための電解液吸収部材として、配線回路基板22 と非水電解液電池セル23との間に、第1A図で説明したような吸液性 シート26を配置してもよい。ここで、非水電解液電池セル23と配線 回路基板22とは、金属リード24で接続されており、更に外部端子2 5~と連通している。また、第3図に示すように、第1C図で説明した ような吸液性シート27を、非水電解液電池セル23の上に支持体が非 水電解液電池セル23側になるように配置してもよい。

- なお、第2図及び第3図においては、非水電解液電池パックにおける 20 電池ケースの形状を直方体とし、電池セルの形状を円筒形としたが、本 発明の非水電解液電池パックにおいては、それらに限定されず使用目的 に応じた形状、配置構成とすることができる。また、電池セルの種類に ついても限定されるものではない。
- 以上説明した本発明の非水電解液電池パックは、非水電解液吸収部材 25 材料として、非水電解液二次電池の非水溶媒に溶解するホモポリマーを

形成可能な単官能モノマー(a)を含有する単官能モノマー成分(A)と、多官能モノマー成分(B)とを含有するモノマー組成物から形成された、非水電解液の吸収・保持性に優れた吸液性樹脂層を備えた吸液性シートを使用するので、電池セルから非水電解液が漏液した場合であっても、配線回路の腐食やショートの発生を大きく抑制できる。

### <u>実施例</u>

5

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

参考例

10 非水電解液二次電池の非水溶媒に対する単官能モノマーからなるホモポリマーの溶解度を以下に説明するように調べた。

即ち、単官能性モノマー100質量部に光重合開始剤(2ーヒドロキシー2ーメチルー1ーフェニルプロパンー1ーオン; D1173、チバスペシャリティケミカル社)1質量部を加え、得られた混合物をポリ15 エチレンテレフタレートフィルムにロールコータで塗布し、365 nmの波長の紫外線を2000mJ/cm²のエネルギー密度で照射して重合させた。得られた重合膜(ホモポリマー膜)1質量部を、ジメチルカーボネート/プロピレンカーボネート/エチレンカーボネートの等容量混合物(SP(solvent)mix値=20.2)300質量部に、23℃で24時間浸漬した後に、混合物を濾過し、フィルター上に残った固形物を、100℃で1時間乾燥し、以下の計算式で溶解度(wt%)を算出した。得られた結果を第1表に示す。式中、W1は浸漬前の重合膜の質量であり、W2は乾燥固形分の質量である。

25 溶解度=  $((W_1 - W_2) / W_1) \times 100$ 

### <u>第1表</u>

	T	<del></del>	<del></del> _
単官能モノマー	SP値	溶媒との	溶解度
		SP値差	wt%
ヒト゛ロキシエチルアクリレート	29. 6	9. 4	3
アクリル酸	28. 7	8. 5	5
イミト、アクリレート	27. 6	7.4	100
N-ビ=ル-2-ピロリドン	26. 2	6.0	100
アクリロイルモルフォリン	25	4.8	100
ヘ゛ンシ゛ルアクリレート	22. 9	2. 7	100
フェノキシエチルアクリレート	22. 6	2. 4	85
N,N-シ゛エチルアクリルアミト゛	20. 6	0.4	100
メトキシホ゜リエチレンク゛リコールアクリレート(n=9)	19. 6	-0.6	100
メトキシホ゜リエチレンク゛リコールアクリレート(n=3)	20.1	-0.1	100
フェノキシホ゜リエチレンク゛リコールアクリレート(n=6)	20.7	0.5	100
テトラヒト゜ロフルフリルアクリレート	23.0	2.8	100
2-エチルヘキシルアクリレート	18.9	1.3	3

# 5 実施例1~6及び比較例1~3

10

第2表及び第3表に記載された単官能性モノマーと、多官能モノマーとしてヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレートと、重合開始剤として2-ヒドロキシー2-メチルー1-フェニルプロパン-1-オンとを、第2表及び第3表に記載された配合量で混合し、ポリエチレンテレフタレートフィルム上にロールコータ法で塗布し、3

65 n m の波長の紫外線を2000 m J / c m<sup>2</sup> のエネルギー密度で照射して重合させ、重合膜をポリエチレンテレフタレートフィルムから剥離し単層の吸液性シートを得た。

得られた吸液性シートを、大容量のジメチルカーボネート/プロピレンカーボネート/エチレンカーボネートの等容量混合溶媒(SP(solvent)mix値=20.2)に23℃で浸漬し、2時間後に吸液性樹脂層の形状を目視観察するとともに混合溶媒から引き上げ、直ちに表面の混合溶媒を拭き取り、重量を測定し膨潤倍率を算出した。得られた結果を表2に示す。併せて、単官能モノマーのSP値(SP(monomer)値)、溶媒2のSP値差(△SP値)、吸液性シートの吸液性樹脂層の架橋密度、浸漬後の形状についても第2表及び第3表に示す。

第2表

A 4-1		実施例 (重量部)					
成分 ————————————————————————————————————	1	2	3	4	5	6	
ヘ゛ンシ゛ルアクリレート	100	100	100	_	30	100	
N-ビ=ル-2-ピロリドン		_	_	100	_	_	
アクリル酸	_	_	_		70	_	
多官能性モノマー	1	0.1	10	1	1	20	
光重合開始剤	11	1	1	1	1	1	
SP(monomer)値	22. 9	22.9	22. 9	26. 2	27.8	22. 9	
ΔSP値	2. 7	2. 7	2. 7	6.0	7. 6	2. 7	
架橋密度	0.010	0.001	0.091	0.007	0.005	0. 167	
膨潤倍率(倍)	10	10	3	10	3	1.6	
浸漬後形状	フィルム	ゲル	フィルム	フィルム	フィルム	フィルム	

第3表

	比較	後例(重量	:部)
	1	2	3
ヘ゛ンシ゛ルアクリレート	100	_	_
アクリル酸		100	_
2-エチルヘキシルアクリレート	<u> </u>		100
多官能性モノマー	<del>-</del>	1	1
光重合開始剤	1	1	1
SP(monomer)値	22. 9	28. 7	18.9
ΔSP値	2. 7	8. 5	-1.3
架橋密度	0. 000	0.005	0. 005
膨潤倍率(倍)	溶解	1. 1	1.1
浸漬後形状	液状	フィルム	フィルム

10

第2表及び第3表の結果から、実施例1の吸液性シートは、膨潤倍率が10倍あり、しかも非水溶媒を吸収して膨潤した後もフィルム形状を維持しており、非水電解液電池セルから電解液の漏液が生じた場合にその電解液を吸収するための電解液吸収部材として有用であることがわかる。

また、実施例2~6の吸液性シートは、電解液吸収部材として実用上問題のないレベルの性能を示しているが、実施例2の結果から、架橋密度が低下すると、非水溶媒を吸収して膨潤した後の形状がフィルム形状

10

15

20

からゲル状となる傾向があることがわかる。逆に、実施例 3 及び実施例 6 の結果から、架橋密度が増大すると、膨潤倍率が低下する傾向があることがわかる。実施例 4 の結果から、単官能モノマーとしてベンジルアクリレートに代えてNービニルー2ーピロリドンを使用しても良好な結果が得られることがわかる。実施例 5 の結果から、非水溶媒にホモポリマーが溶解しない単官能モノマーを併用すると、膨潤倍率が低下する傾向があることがわかる。

一方、比較例1の結果から、多官能モノマーを一切使用しない場合には、吸液性樹脂層が非水溶媒に溶解してしまい、電解液吸収部材として使用できないことがわかる。比較例2の結果から、単官能モノマーのSP値が大きすぎて、そのホモポリマーが非水溶媒に実質的に溶解しない場合には、膨潤倍率が小さすぎて、電解液吸収部材として使用できないことがわかる。逆に、比較例3の結果から、単官能モノマーのSP値が小さすぎて、そのホモポリマーが非水溶媒に実質的に溶解しない場合にも、膨潤倍率が小さすぎて、電解液吸収部材として使用できないことがわかる。

実施例7 (模擬電池パックでの電解液吸収試験)

第4図に示すように、縦7.0 cm×横7.9 cm×高さ2.3 cm のABS樹脂の箱41を用意し、箱の底部に縦6.5 cm×横6.5 cm×厚み100  $\mu$ mの実施例1の吸液性シート42を市販の接着剤で貼り付け、その上にリチウムイオン電池43を3本装填し、電池に隣接した部分にガラスエポキシ基材44を回路基板として設置した。

そして3本の電池43の真ん中の電池の側面部分に電気ドリルで孔hを一つ開口し、そこから漏れ出た電解液を吸液性シートに吸収させる試 験を行った。孔hを開口し、一昼夜放置後、電池パック内を観察したところガラスエポキシ基板に濡れは観察されなかった。また、孔hが開口

WO 2004/074334 PCT/JP2004/001691

17

された電池の重量減少量が2.5 gであり、吸液性シートの重量増大量が2.5 gであったことから、漏れ出た電解液のすべてが吸液性シートに吸収されたことがわかった。

実施例8~15

5 第4表に記載された単官能性モノマーと、多官能モノマーとしてポリエチレングリコールジアクリレート(エチレングリコール付加モル数=14; 14EG-A、共栄社化学)と、重合開始剤として2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンとを、第4表に記載された配合量で混合し、ポリエチレンテレフタレートフィルム上にロールコータ法で塗布し、365nmの波長の紫外線を2000mJ/cm²のエネルギー密度で照射して重合させ、重合膜をポリエチレンテレフタレートフィルムから剥離し単層の吸液性シート(210g/m²)を得た。

ジメチルカーボネート/プロピレンカーボネート/エチレンカーボネートの等容量混合溶媒(SP(solvent)mix値=20.2)に、電解質として六フッ化リン酸リチウムを1mol/1となるように溶解した電解液を調製し、この電解液0.2mlを先に作製した吸液性シート0.03gに滴下し、目視にて完全に吸収されるまでの時間を測定した。また、十分な量の電解液に23℃で浸漬し、3時間後に吸液性樹脂層の形状を目視観察するとともに混合溶媒から引き上げ、直ちに表面の混合溶媒を拭き取り、重量を測定し膨潤倍率を算出した。また、吸液性シートを、湿熱オーブン(40℃、90%RH、96時間)で加熱した後に、膨潤度の試験を行った。得られた結果を第5表に示す。

また、先に作製した吸液性シートの両面に、5cm幅のポリプロピレ 25 ン不織布(ユニチカ社)を、ハンドローラ法(23℃)又は熱ラミネー ト法(80℃)で貼着し、引っ張り試験機(テンシロン、オリエンテッ ク社)を用いてT剥離モードで接着強度を測定した。また、Ni面に対し、先に作製した3cm幅の吸液性シートを、ハンドローラ法 (23℃) 又は熱ラミネート法 (80℃) で貼着し、引っ張り試験機 (テンシロン、オリエンテック社)を用いてT剥離モードで接着強度を測定した。得られた結果を第5表に示す。

なお、併せて、単官能モノマーのSP値(SP(monomer)値)、溶媒とのSP値差(ΔSP値)、吸液性シートの吸液性樹脂層の架橋密度、浸漬後の形状についても第5表に示す。

10

5

第 4 表

	実施例 (重量部)							
成分	8	9	10	11	12	13	14	15
テトラヒト゛ロフルフリルアクリレート	100	_			_	_		_
ヘ゛ンシ゛ルアクリレート		100	_	_	_			
フェノキシエチルアクリレート	_	_	100	_	_		_	
フェノキシホ゜リエチレンク゛リコールア クリレート(n=6)	_	_	_	100	_		_	_
メトキシホ <sup>®</sup> リエチレンク <sup>®</sup> リコールアク リレート(n=3)	_	_		_	100		_	_
メトキシホ。リエチレンク、リコールアク リレート(n=9)	_	_	_	_		100	_	
アクリロイルモルフォリン			_				100	
N,N-シ゛エチルアクリルアミト゛	_	_	-	_	_		_	100
多官能性モノマー	0. 5	0. 5	0. 5	0. 5	0.5	0. 5	0.5	0.5
光重合開始剤	0. 5	0.5	0. 5	0. 5	0. 5	0.5	0. 5	0. 5

WO 2004/074334 PCT/JP2004/001691

19

第5表

	<del></del>							
		-γ		実	施例			
成分	8	9	10	11	12	13	14	15
		(膨液	関度) 湿	熱処理	なし			
定量滴下(分)	30	100	120	40	15	15	120<	180
浸漬時(倍)	9.0	9.4	9.6	8. 2	8.6	9.0	2. 3	18
	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	(膨渇	月度) 湿	熱処理	あり		<del> </del>	
定量滴下(分)	30	130	160	60	20	25	120<	200
浸漬時(倍)	9.0	9. 2	9. 0	8. 1	8.5	8.5	2.0	17
		不織布	に対す	る接着の	鱼度		<del>*</del>	<u> </u>
ハント*ローラ	0.4	0.03	0.03	0.1	0.03	0	0	0
(kg/5cm)	107	0.00						
熱ラミネート (kg/5cm)	0.7	0.03	0.03	0.1	0. 03	0	0	0.3
		Ni面	に対す	る接着引	上 金座	I	<u> </u>	
<b>ハント</b> *ローラ	0.3	0.02	0.02	0.08	0.03	0	0	0
(kg/3cm)								
SP(monomer)値	23	22. 9	22. 6	20. 7	20. 1	19.6	25	20. 6
ΔSP値	2.8	2. 7	2. 4	0. 5	-0.1	-0.6	4.8	0. 4
架橋密度	0. 002	0.002	0. 003	0.004	0.003	0. 006	0. 002	0. 002
浸渍後形状	フィルム	フィルム	フィルム	フィルム	フィルム	フィルム	フィルム	フィルム

5 第5表の結果から、実施例8~13の吸液性シートは、定量滴下時の 電解液の吸液速度に差があるものの、浸漬時の膨潤倍率が約8~9倍あ り、しかも非水溶媒を吸収して膨潤した後もフィルム形状を維持してお

10

り、非水電解液電池セルから電解液の漏液が生じた場合に、その電解液 を吸収するための電解液吸収部材として有用であることがわかる。

なお、実施例14の吸液性シートは、実施例8~13の吸液性シートに比べて膨潤倍率が小さいが、電解液吸収部材として実用上問題のないレベルの性能を示している。また、実施例15の吸液性シートは、実施例8~13の吸液性シートに比べて定量滴下時の電解液の吸収速度が遅いが、優れた膨潤倍率を示している。

また、実施例8~12の吸液性シートは、その吸液性樹脂層自体が粘着性を示しているので、接着層を別途設けなくてもよい。特に、実施例8の吸液性シートの吸液性樹脂層は、優れた接着特性を示した。

実施例16 (実験a~e)、比較例4 (実験f~h)及び比較例5 第6表及び第7表に記載された単官能性モノマーと、多官能モノマーとしてウレタンアクリレート (AH600、共栄社)と、重合開始剤として2-ヒドロキシー2-メチルー1-フェニルプロパン-1-オン (D1173、チバスペシャリティケミカルズ)と、液状リン酸エステル系難燃剤又は固体のポリリン酸アンモニウム系難燃剤とを、表1又は表2に記載された配合量で混合し、ポリエチレンテレフタレートフィルム上にロールコータ法で塗布し、365nmの波長の紫外線を2000 mJ/cm²のエネルギー密度で照射して重合させ、重合膜に対し、難20 燃性不織布(日本バイリーン社)を室温下でラミネートし、ポリエチレンテレフタレートフィルムから引き離すことにより、2層構造の吸液性シートを得た。

得られた吸液性シートについて、難燃性、粘着性、電解液の膨潤倍率、絶縁性について以下に説明するように試験を行った。

### 25 (難燃性)

得られた吸液性シートに対し、UL-94規格に従って難燃性を試験

WO 2004/074334 PCT/JP2004/001691

21

評価した。得られた結果を第6表及び第7表に示す。V-0、V-1又はV-2グレードであれば、実用上問題のない難燃性を示すことになる。

#### (粘着性)

5 吸液性シートの露出している吸液性樹脂層に、5cm幅のポリプロピレン不織布(日本バイリーン社)を、ハンドローラ法(23℃)で貼着し、引っ張り試験機(テンシロン、オリエンテック社)を用いてT剥離モードで接着強度を測定した。得られた結果を第6表及び第7表に示す。

### 10 (膨潤倍率)

ジメチルカーボネート/プロピレンカーボネート/エチレンカーボネートの等容量混合溶媒に、電解質として六フッ化リン酸リチウムを1mol/1となるように溶解した電解液を調製し、この電解液に吸液性シートを23℃で浸漬し、3時間後に電解液から引き上げ、直ちに表面の電解液を拭き取り、重量を測定し膨潤倍率を算出した。得られた結果を第6表及び第7表に示す。

#### (絶縁性)

得られた吸液性シートの吸液性樹脂層の湿熱処理前後の絶縁抵抗値 (Ω)測定した。得られた結果を第6表及び第7表に示す。

15

第6表

		実施例	16(重	量部)	
成分	実験 a	実験 b	実験c	実験 d	実験 e
ヘ゛ンシ゛ルアクリレート	70	70	70	70	70
アクリロイルモルフォリン	30	30	30	30	30
多官能モノマー	0.5	0.5	0.5	0.5	0. 5
光重合開始剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0. 5
と゛スフェノールAと゛ス(シ゛フェ . ニル)フォスフェート	70	100	150	200	
ヒト゛ロキノールヒ゛ス(シ゛フェニ ル)フォスフェート	_		_	_	100
難燃性(UL-94)	V-0	V-0	V-0	V-2	V-2
粘着性(kgf/5cm)	0. 4	0.6	0. 5	0. 5	0. 7
膨潤倍率 (倍)	9	8	6	6	7
絶縁性(Ω) (湿熱処理前)	4×10 <sup>12</sup>	4×10 <sup>12</sup>	3×10 <sup>12</sup>	3×10 <sup>12</sup>	1×10 <sup>10</sup>
絶縁性(Ω) (湿熱処理後)	1×10 <sup>12</sup>	1×10 <sup>12</sup>	1×10 <sup>12</sup>	1×10 <sup>12</sup>	1×10 <sup>9</sup>

第7表

	比	較例4(重	量部)	比較例 5
成分	実験 f	実験g	実験 h	(重量部
ヘ゛ンシ゛ルアクリレート	70	70	70	70
アクリロイルモルフォリン	30	30	30	30
多官能モノマー	0. 5	0. 5	0.5	0.5
光重合開始剤	0. 5	0.5	0.5	0. 5
ヒ゛スフェノールAヒ゛ス(シ゛フェニル)フォ スフェート	0	50	250	_
ポリリン酸アンモニウム	_	_	_	200
難燃性(UL-94)	無し	無し	無し	V-0
粘着性(kgf/5cm)	無し	無し	0. 3	無し
膨潤倍率 (倍)	9	9	4	
絶縁性 (Ω) (湿熱処理前)	9×10 <sup>13</sup>	$9 \times 10^{13}$	9×10 <sup>13</sup>	3×10 <sup>14</sup>
色縁性 (Ω) (湿熱処理後)	2×10 <sup>12</sup>	2×10 <sup>12</sup>	2×10 <sup>12</sup>	3×10 <sup>10</sup>

5 第6表の結果から、実施例16の実験 a ~ d の吸液性シートは、良好な難燃性と粘着性を示し、膨潤倍率が6倍以上あり、しかも絶縁特性に優れていることがわかる。なお、実験eの吸液シートの場合には、難燃性、粘着性及び膨潤倍率の点で、実験a~dの吸液シートと遜色がなく、粘着性についてはむしろ優れている。しかし、絶縁性については若10 干レベルが低いといえる。しかし、湿熱処理前後での変化が小さく、保存安定性に優れている。

15

20

なお、第7表の結果から、比較例4の実験f~hの吸液性シートの場合、液状リン酸エステル系難燃剤としてビスフェノールAビス(ジフェニル)フォスフェートを添加しない場合だけでなく、その添加量が少なすぎても、また多すぎても、期待する難燃性が得られない傾向があることがわかる。また、固体のポリリン酸アンモニウム系難燃剤を使用した比較例5の場合には、そもそも粘着性がなく、しかも湿熱処理後には、絶縁性が大きく低下していることがわかる。

実施例17 (模擬電池パックでの電解液吸収試験)

第4図に示すように、縦7.0 c m×横7.9 c m×高さ2.3 c m 0 A B S 樹脂の箱41を用意し、箱の底部に縦6.5 c m×横6.5 c m×厚み100  $\mu$  mの実施例1の吸液性シート42を市販の接着剤で貼り付け、その上にリチウムイオン電池43を3本装填し、電池に隣接した部分にガラスエポキシ基材44を回路基板として設置した。

そして3本の電池43の真ん中の電池の側面部分に電気ドリルで孔hを一つ開口し、そこから漏れ出た電解液を吸液性シートに吸収させる試験を行った。孔hを開口し、一昼夜放置後、電池パック内を観察したところガラスエポキシ基材44に濡れは観察されなかった。また、孔hが開口された電池の重量減少量が2.5gであり、吸液性シートの重量増大量が2.5gであったことから、漏れ出た電解液のすべてが吸液性シートに吸収されたことがわかった。

## 産業上の利用可能性

本発明の吸液性シートは、非水電解液二次電池の非水電解液に対して 優れた吸液性を示す吸液性樹脂層を有する。従って、非水電解液電池パ 25 ック(特に、リチウムイオン非水電解液二次電池パック)の電解液吸収 部材として有用である。

25

また、本発明の吸液性シートの吸液性樹脂層に液状リン酸エステル系 難燃剤を使用した場合には、吸液性樹脂層が、非水電解液電池パック (特に、リチウムイオン非水電解液二次電池パック)を構成する非水電 解液二次電池の非水電解液に対して優れた吸液性と粘着性、更に優れた 難燃性を示す。従って、本発明の吸液性シートは、非水電解液電池パックの電解液吸収部材として有用である。

### 請求の範囲

- 1. 吸液性樹脂層からなる吸液性シートであって、該吸液性樹脂層が、非水電解液二次電池の非水溶媒に溶解するホモポリマーを形成可能な単官能モノマー(a)を含有する単官能モノマー成分(A)と、多官能モノマー成分(B)とを含有するモノマー組成物に紫外線を照射して重合させたものであることを特徴とする吸液性シート。
- 2. 該単官能モノマー (a) の溶解度パラメータ値から、該 10 非水溶媒の溶解度パラメータ値を減じた値が-1.0~8.0である請 求の範囲第1項記載の吸液性シート。
  - 3. 該非水溶媒の溶解度パラメータ値が、17~28である 請求の範囲第2項記載の吸液性シート。

15

20

5

- 4. 該非水溶媒が、ジメチルカーボネート、プロピレンカーボネート及びエチレンカーボネートの少なくとも一種を含んでおり、該ホモポリマーが、該単官能モノマー(a)100重量部に紫外線重合開始剤0.1~5重量部を混合して紫外線照射により重合させたものである請求の範囲第1項記載の吸液性シート。
- 5. 該ホモポリマーが、その1重量部を非水溶媒30重量部に対し室温で24時間浸漬した際に、該混合溶媒に溶解するものである請求の範囲第4項記載の吸液性シート。

25

6. 該単官能モノマー (a) が、ベンジルアクリレート、N

WO 2004/074334 PCT/JP2004/001691

27

ービニルー2ーピロリドン、イミドアクリレート、アクリロイルモルフォリン、フェノキシエチルアクリレート、N, Nージエチルアクリルアミド、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート又はフェノキシポリエチレングリコールアクリレートである請求の範囲第1~5項のいずれかに記載の吸液性シート。

- 7. 吸液性樹脂層の架橋密度が、0.0001~0.17である請求の範囲第1記載の吸液性シート。
- 10 8. 該吸液性樹脂層が支持体上に形成されている請求の範囲 第1~7項のいずれかに記載の吸液性シート。

5

15

9. 該支持体が、非水電解液を吸液し保持できるものである 請求の範囲第8記載の吸液性シート。

10. 該モノマー組成物が、更に、液状リン酸エステル系難燃剤を含有する請求の範囲第1項記載の吸液性シート。

11. 該液状リン酸エステル系難燃剤が、ビスフェノールA 20 ビス (ジフェニル) フォスフェート、ヒドロキノールビス (ジフェニル) フォスフェート、フェニルジキシレニルフォスフェート、トリクレジルフォスフェート、クレジルジフェニルフォスフェート、トリキシレニルフォスフェート、キシレニルジフェニルフォスフェート、レゾルシノールビス (ジフェニル) フォスフェート、又は2-エチルヘキシルジフェニルフォスフェートである請求の範囲第10項記載の吸液性シート。

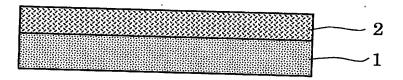
- 12. 該モノマー組成物が、液状リン酸エステル系難燃剤 を、単官能モノマー成分(A)と、多官能モノマー成分(B)との合計 100重量部に対し70~200重量部の割合で含有する請求の範囲第 5 10又は11項記載の吸液性シート。
- 13. 電池ケース内に、非水電解液電池セルと、配線回路基板と、非水電解液電池セルから電解液の漏液が生じた場合にその電解液を吸収するための電解液吸収部材とが設置されている非水電解液電池パックにおいて、該電解液吸収部材が、請求の範囲第1~12項のいずれかに記載の吸液性シートから形成されたものであることを特徴とする非水電解液電池パック。

1/3

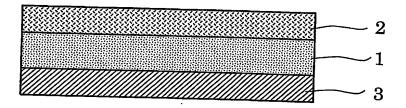
第1A図

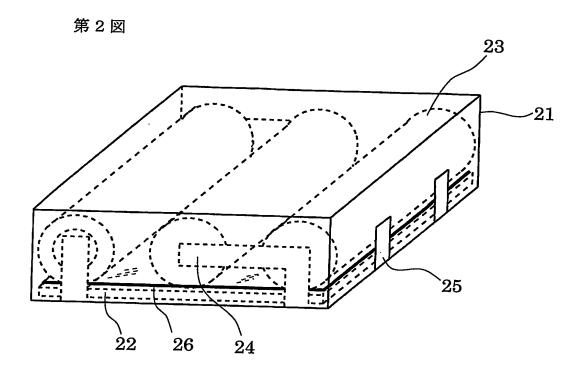


第1B図

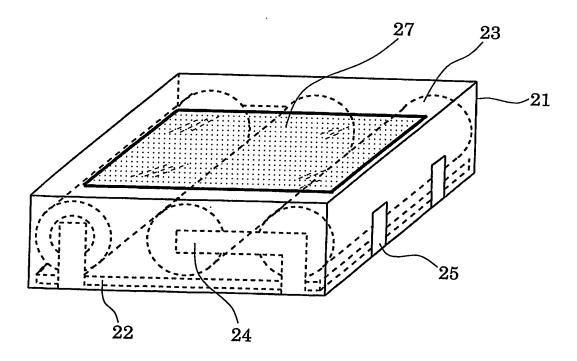


第1 C 図

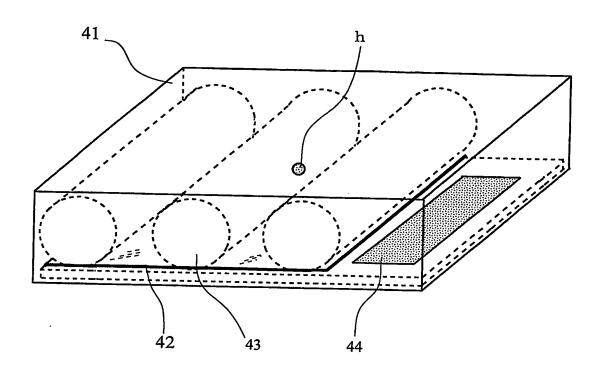




第3図







# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

A. CLASSII	TCATION OF SUBJECT MATTER	PCT/JP2004/001691
Int.C	17 C08F220/10, B32B21/28	
According to I	nternational Patent Classification (IPC) or to both national classification and IP	
B. FIELDS S	SEARCHED	C .
Minimum docu	imentation searched (classification and C. II	
int.C.	C08F220/10, B32B21/28, H01M2/10	
	•	
Documentation	searched other than minimum documents.	·
	searched other than minimum documentation to the extent that such documents	are included in the fields searched
Electronic data WPI/I	base consulted during the international search (name of data base and, where pr	acticable, search terms used)
		,
C. DOCUME	NTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category*		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
P,X	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevan	nt passages Relevant to claim N
-,	WO 03/057745 A1 (Sanyo Chemical Industrie 17 July, 2003 (17.07.03),	s, Ltd.), 1,2,4
	Full text	·
	& JP 2003-251178 A	
A	JP 11-86855 A (Ricoh Co., Ltd.),	1-12
	30 March, 1999 (30.03.99), Full text	1-12
:	(Family: none)	
A	JP 9-235479 A (Ricoh Co., Ltd.),	
	09 September, 1997 (09 09 97)	1-12
	Full text (Family: none)	
	(2 dilizzy: Holle)	ļ
		ĺ
	<u> </u>	
	cuments are listed in the continuation of Box C. See patent family	annex.
" document de	ories of cited documents:  fining the general state of the art which is not considered  cular relevance date and not in confi	shed after the international filing date or prior
	ation or patent but published on an example of the principle or theorem.	y underlying the invention
	considered novel or	ar relevance; the claimed invention cannot be cannot be considered to involve an inventi-
cited to estab special reason	olish the publication date of another citation or all	one is taken alone.
document refe	erring to an oral disclosure, use, exhibition or other means combined with one of	ar relevance; the claimed invention cannot be ve an inventive step when the document is r more other such documents, such combinatio
the priority da	te claimed being obvious to a pe	rison skilled in the art the same patent family
e of the actual	Completion of the '	
10 May,	completion of the international search 2004 (10.05.04)  Date of mailing of the in	ternational search report
	25 Hay, 20	04 (25.05.04)
ne and mailing	address of the ISA/ Authorized officer	
	Patent Office Authorized officer	
simile No. PCT/ISA/210	(Second sheet) (Joseph 2004)	
1 01/19W/210	(second sheet) (January 2004)	<del></del>

#### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/001691

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim
A	JP 9-259930 A (Sony Corp.), 03 October, 1997 (03.10.97), Full text (Family: none)	1-12
A	JP 2001-351588 A (Sony Corp.), 21 December, 2001 (21.12.01), Full text (Family: none)	13
P,A	JP 2003-157851 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 03 May, 2003 (03.05.03), Claims; Par. Nos. [0040] to [0045] & WO 03/018687 A2	1-12
·		
·		
1		
.		
ļ		
	_	

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08F 220/10, B32B 27/28

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' C08F 220/10, B32B 27/28, H01M 2/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

. WPI/L

C. 関連する	5と認められる文献	
引用文献の		
カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する
	- 「一」のとう。 の間がのなが	請求の範囲の番号
P.X	WO 03/057745 A1(三洋化成工業株式会社)2003.07.17,全文 & JP 2003-251178 A	. 1, 2, 4
A	JP 11-86855 A(株式会社リコー)1999.03.30,全文	·
	(ファミリーなし)	1-12
A	JP 9-235479 A(株式会社リコー)1997.09.09,全文	1–12
	(ファミリーなし)	
図 C棚の焼き	)	

## 区欄の続きにも文献が列挙されている。

□ パテントファミリーに関する別紙を参照。

- \* 引用文献のカテゴリー
- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す もの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する 文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって 出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論 の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに よって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

### 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/001691

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及化一如《姓元·沙思》	関連する
<u> </u>	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の都
A	JP 9-259930 A(ソニー株式会社)03.10.1997, 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2001-351588 A(ソニー株式会社)21.12.2001, 全文 (ファミリーなし)	13
PΑ	JP 2003-157851 A(日立化成工業株式会社)03.05.2003,特許請求の範囲,[0040]~[0045] & WO 03/018687 A2	1-12
		·
		,
		•